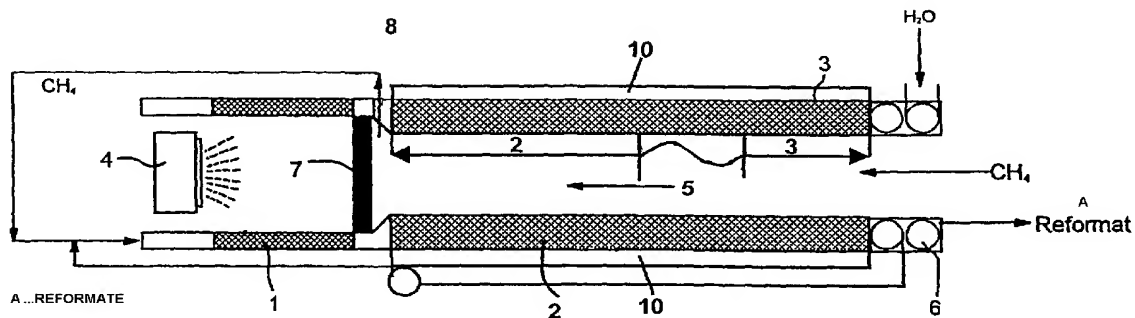




**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 2005/068354 A2**

*[Fortsetzung auf der nächsten Seite]*

**(54) Bezeichnung:** VORRICHTUNG ZUR ERZEUGUNG VON WASSERSTOFF



**(57) Zusammenfassung:** Beschrieben wird eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, enthaltend a. eine beheizte Dampfreformierstufe (1) mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformierprodukte; b. mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shiftstufe) (2) ; und c. eine der (den) Shiftstufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe (3) zur katalytischen Verminderung des Restkohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Shiftstufe (2) und die Feinreinigungsstufe (3) als einheitlicher Hohlkörper (exotherme Katalysatorstufe) ausgebildet ist.

**WO 2005/068354 A2**



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

**PATENTANMELDUNG**Vorrichtung zur Erzeugung von WasserstoffBeschreibung

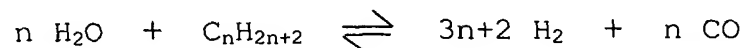
Die Erfindung betrifft eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe mit mindestens einer Shiftstufe zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf sowie einer der Shiftstufe nachgeschalteten Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des restlichen Kohlenmonoxidgehaltes durch selektive Methanisierung, ein Verfahren zur Herstellung der gemeinsamen exothermen Katalysa-

torstufe, sowie eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, mit einer Dampfreformierstufe, mindestens einer Konvertierungsstufe (Shiftstufe) und einer Feinreinigungsstufe.

Brennstoffzellen bieten die Möglichkeit einer schadstofffreien Stromerzeugung. Wird reines Wasserstoffgas als Brenngas eingesetzt, welches in der Brennstoffzelle mit Luftsauerstoff umgesetzt wird, fällt bei der Energiegewinnung lediglich Wasserdampf als Abgas an. Der Einsatz von Brennstoffzellen soll sowohl im stationären Bereich als auch mobil (bei Kraftfahrzeugen) möglich sein. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, gasförmigen Wasserstoff am Ort der Brennstoffzelle in ausreichender Menge zur Verfügung zu stellen. Wasserstoff lässt sich nicht ohne Weiteres gefahrlos speichern. Die Lagerung muss entweder bei sehr tiefer Temperatur, bei welcher der Wasserstoff in flüssiger Form vorliegt, oder unter sehr hohem Druck erfolgen, um eine ausreichende Speicherdichte zur Verfügung zu stellen.

Neben einer Speicherung in Substanz besteht ein möglicher Weg Brenngas für Brennstoffzellen zu erzeugen in der Gewinnung von Wasserstoffgas aus Kohlenwasserstoffen. Dazu wird aus einem Kohlenwasserstoff und Wasser in einer Dampfreformierstufe Wasserstoff und Kohlenmonoxid erzeugt.

In der Dampfreformierstufe findet eine endotherme Reaktion entsprechend der Gleichung



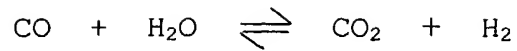
statt. Die Temperatur in der Dampfreformierstufe beträgt im Allgemeinen etwa 500 bis 800°C, vorzugsweise etwa 600°C. Der bevorzugte Kohlenwasserstoff ist Methan ( $n = 1$ ); es können aber auch höhere, noch verdampfbare Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die im Benzinbereich ( $n = 6$  bis 8) liegen. Statt der

Kohlenwasserstoffe können auch andere organische Verbindungen, wie Methanol, verwendet werden. Bei einem Wasserdampfüberschuss wird in der Reformierstufe bereits ein Teil des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid umgewandelt. Unter dem Begriff "weitere Reformierprodukte" versteht man Kohlendioxid und nicht umgesetzte Kohlenwasserstoffe.

Bevor das Brenngas jedoch einer Brennstoffzelle, beispielsweise einer Polymermembran (PEM)-Brennstoffstelle zur Strom- und Wärmeerzeugung zugeleitet werden kann, in welcher der erzeugte Wasserstoff dann in an sich bekannter Weise zur Stromerzeugung umgesetzt wird, muss aus dem Brenngasstrom noch das Kohlenmonoxid entfernt werden, da dieses schädlich für die Polymermembran ist.

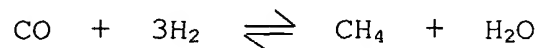
Der Reformierstufe sind daher zur Gasreinigung in der Regel mehrere Katalysatorstufen nachgeschaltet, die bei unterschiedlichen Temperaturniveaus die Konzentration des für die Brennstoffzelle schädlichen Kohlenmonoxids verringern. Beispielsweise kann stromabwärts der Reformierstufe eine sogenannte Hochtemperatur-Konvertierungsstufe angeordnet sein, die auch als Hochtemperatur-Shiftstufe oder HTS-Stufe bezeichnet wird, die bei einem Temperaturniveau von etwa 350 bis 400 °C für eine erhebliche Verringerung der Kohlenmonoxidkonzentration sorgt. Die Shiftreaktion ist eine exotherme Gleichgewichtsreaktion. Bei den Temperaturen der Hochtemperatur-Shiftstufe ist daher im aus der Hochtemperatur-Shiftstufe austretenden Gasgemisch noch eine gewisse Restkonzentration an Kohlenmonoxid vorhanden. Eine weitere Verminderung der Kohlenmonoxidkonzentration kann nachfolgend in einer Niedertemperatur-Konvertierungsstufe bei einer Temperatur um etwa 200 °C erfolgen. Diese Stufe wird auch als Niedertemperatur-Shiftstufe oder LTS-Stufe bezeichnet.

In der Shiftstufe findet folgende exotherme Reaktion statt:



Um den Kohlenmonoxidgehalt auf ein für die Brennstoffzelle geeignetes Maß zu reduzieren, wird üblicherweise noch eine Feinreinigungsstufe nachgeschaltet, in welcher der restliche Kohlenmonoxidgehalt durch eine selektive Oxidation (SelOx-Stufe) oder eine selektive Methanisierung auf einen Wert von < 100 ppm herabgesetzt wird.

Die selektive Methanisierung des CO erfolgt nach der Reaktionsgleichung



In der WO 03/080505 A1 ist eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff beschrieben. Diese Vorrichtung enthält:

- a. eine beheizte Dampfreformierstufe, mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformerprodukte;
- b. mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shiftstufe); und
- c. eine der(den) Konvertierungsstufe(n) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte.

Die Konvertierungsstufe(n) und die Feinreinigungsstufe sind dabei jeweils als Hohlkörper mit einem Ringraum zur Aufnahme der entsprechenden Katalysatoren ausgebildet.

Die Herstellung der einzelnen Konvertierungsstufen erfolgt jeweils individuell, indem auf den Wänden der Hohlkörper jeweils der entsprechende Katalysator aufgetragen und ggf. calciniert wird, um jeweils eine optimale Aktivität des Katalysators einzustellen. Die einzelnen Hohlkörper werden anschließend miteinander verbunden, um beispielsweise eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe zu erhalten, in welcher sowohl eine Konvertierung als auch eine Feinreinigung erfolgen kann. Die Verbindung erfolgt beispielsweise, indem die einzelnen Hohlkörper miteinander verschweißt werden.

Durch die für die Herstellung der einzelnen Konvertierungsstufen verwendeten Hohlkörper verlaufen in Längsrichtung viele kleine Strömungskanäle. Die Herstellung der Hohlkörper ist daher sehr teuer. Für die Herstellung einer gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe mit mindestens einer Shiftstufe zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf sowie einer der Shiftstufe nachgeschalteten Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des restlichen Kohlenmonoxidgehaltes durch selektive Methanisierung müssen zunächst zwei Hohlkörper bereitgestellt werden, die individuell mit den jeweils geeigneten Katalysatoren belegt werden müssen. Ggf. müssen die Katalysatoren nach dem Auftragen einer weiteren Komponente, wie einer Edelmetallverbindung, erneut kalziniert werden, um den Katalysator zu aktivieren. Die fertig präparierten Hohlkörper müssen dann noch verbunden werden, beispielsweise indem die Hohlkörper miteinander verschweißt werden. Durch die Verwendung mehrerer Hohlkörper und die vielen Arbeitsschritte wird die Herstellung einer derartigen gemeinsamen Katalysatorstufe sehr aufwändig und damit auch sehr teuer.

In der DE 195 44 895 C1 wird ein Verfahren zur selektiven katalytischen Oxidation von in einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch-

strom enthaltenem Kohlenmonoxid beschrieben. Der Gasgemischstrom wird durch einen CO-Oxidationsreaktor hindurchgeleitet, der das Katalysatormaterial enthält. Dem CO-Oxidationsreaktor kann an mehreren Stellen zusätzlich oxidierendes Gas zugeführt werden. Der CO-Oxidationsreaktor weist ferner eine Kühlvorrichtung auf, durch welche ein Kühlmittel geleitet wird. Zur Regelung der Reaktortemperatur wird der Kühlmittelstrom entsprechend eingestellt. Die Temperatur des Gasgemischstroms beim Eintritt in den CO-Oxidationsreaktor wird mit Hilfe von statischen Mischerstrukturen verringert und das oxidierende Gas jeweils mit einer in Abhängigkeit von den Betriebsparametern vorgegebenen Durchflussmenge in den Gasgemischstrom eingeleitet.

In der DE 101 44 681 A1 wird ein Strömungsreaktor beschrieben, welcher zumindest eine von einem Eduktstrom durchsetzbare und mit einem Katalysator beschichtete Katalysatoreinheit aufweist. Weiter weist der Reaktor eine von einem Reaktandenstrom durchsetzbare Zuführeinheit auf, mit einem relativ zur Katalysatoreinheit bewegbaren Verstellelement, über das eine Durchtrittsfläche des Reaktandenstroms in die Katalysatoreinheit beeinflusst werden kann.

In der EP 1 304 311 A2 wird ein Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff zum Betrieb von Brennstoffzellen beschrieben. Der Apparat umfasst einen Reformer zum Umwandeln von Kohlenwasserstoffgas und Wasser in Wasserstoff und weitere Reformerprodukte. Der Reformer ist mit einer als Brenner ausgebildeten Wärmequelle versehen, mit welcher eine definierte Prozesswärmemenge bereitgestellt werden kann. Zur chemischen Aufbereitung der Reformerprodukte sind dem Reformer reaktionsspezifisch angepasste, wärmeabgebende Katalysatorstufen nachgeschaltet. Die Wärmequelle ist in Bezug auf die tatsächlich zur Reformierung benötigte Prozesswärmemenge überdimensioniert ausgelegt. Ferner sind am



Apparat Mittel zur Auskopplung einer im Bedarfsfall zusätzlich erzeugten Wärmemenge vorgesehen, wobei die Auskopplung die Reformierung nicht beeinträchtigt. Die mit einem ersten Abgaszug versehene Wärmequelle steht mit einem zweiten Abgaszug in Verbindung, der bedarfsangepasst verschließbar ausgebildet und mit mindestens einem Wärmetauscher zur definierten Auskopplung der im Bedarfsfall zusätzlich freigesetzten Wärmemenge versehen ist.

In der EP 1 019 317 B1 wird eine Vorrichtung zum Reinigen eines wasserstoffreichen Gasstroms beschrieben, der Kohlenmonoxid enthält. Die Vorrichtung umfasst eine Reaktionszone, in welcher Kohlenmonoxid in einer katalysierten Reaktion selektiv aus dem Gasstrom entfernt wird. Weiter ist vor der Reaktionszone eine Einrichtung vorgesehen, mit welcher eine kontrollierte Menge an flüssigem Wasser in den Gasstrom eingeführt werden kann. Ferner ist vor der Reaktionszone eine Einrichtung zum Vermischen des flüssigen Wassers mit dem Gasstrom und zum Verdampfen des flüssigen Wassers vorgesehen. Durch das Verdampfen des Wassers kann die Temperatur des Gasstroms soweit herabgesetzt werden, dass in der Reaktionszone eine bevorzugte Entfernung von Kohlenmonoxid aus dem Gasstrom stattfindet.

In der DE 101 42 794 A1 wird eine katalytische Beschichtung für eine Gaserzeugungseinheit beschrieben, die einen Reformierungsreaktor zur Gaserzeugung, einen Reformatkühler und eine dahinter geschaltete Shiftstufe zur Reinigung des Reformatgases umfasst. Die vom Reformatgas angeströmten Flächen des Reformatkühlers weisen eine Beschichtung auf, die mindestens eine katalytische Komponente umfasst. Die Beschichtung schützt vor Korrosion bzw. vor Verrußung in oxidierenden, reduzierenden und kohlenstoffhaltigen Gasen. Durch die direkte Nutzung des beschichteten Bauteils als katalytisch wirksame Reaktoreinheit läuft teilweise bereits im Reformatkühler eine der eigentlichen Shiftstufe vo-

rangehende Wassergas-Shiftreaktion zur Reduzierung des CO-Gehaltes ab. Dies führt zu einer Verkleinerung der nachfolgenden Shiftstufen.

Eine wichtige Motivation für die Weiterentwicklung der Brennstoffzelle ist die Anforderung die zukünftig zu erwartenden strenger werdenden Abgasvorschriften für Kraftfahrzeuge erfüllen zu können. Für eine Einführung der Brennstoffzelle als Energiequelle in größerem Umfang ist es jedoch erforderlich, die Herstellung der Brennstoffzellen, wie auch der Vorrichtungen zur Erzeugung der Brenngase, im Wesentlichen Wasserstoff, erheblich zu verbilligen. Dazu muss die Herstellung dieser Vorrichtungen erheblich vereinfacht werden.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe mit mindestens einer Shiftstufe zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf sowie einer der Shiftstufe nachgeschalteten Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des restlichen Kohlenmonoxidgehaltes durch selektive Methanisierung zur Verfügung zu stellen, die einfach und damit kostengünstig hergestellt werden kann.

Diese Aufgabe wird mit einer gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

Erfindungsgemäß ist bei der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe mit mindestens einer Shiftstufe zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf und einer der Shiftstufe nachgeschalteten Feinreinigungsstufe zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehaltes von in der Shiftstufe erzeugten Konvertie-

rungsprodukten durch selektive Methanisierung vorgesehen, dass die Shiftstufe und die Feinreinigungsstufe als einheitlicher Hohlkörper ausgebildet ist.

Unter einem einheitlichen Hohlkörper wird dabei ein durchgehender Hohlkörper verstanden, der nicht durch Zusammenfügen von zumindest zwei kürzeren Hohlkörpern erhalten wurde, sondern der bereits ursprünglich in seiner endgültigen Länge hergestellt wurde. Überraschend wurde gefunden, dass auch in einem gemeinsamen Hohlkörper zwei verschiedene Katalysatoren angeordnet sein können, die so im Hohlkörper aufgebracht wurden, dass beide Katalysatoren, sowohl der Shiftkatalysator, wie auch der Methanisierungskatalysator, ihre optimale Aktivität erreichen. Bisher wurde davon ausgegangen, dass jeder der Katalysatoren jeweils auf einen individuellen Hohlkörper aufgebracht werden muss, um die Herstellung der Hohlkörper so steuern zu können, dass der Katalysator seine optimale Eigenschaften entfalten kann. Die Aufbringung des Shiftkatalysators erfordert im Allgemeinen Bedingungen, die nicht mit den Bedingungen verträglich sind, die bei der Aufbringung des Methanisierungskatalysators angewendet werden, und umgekehrt. So kann beispielsweise die Fixierung des einen Katalysators auf dem Hohlkörper eine Calcinierung bei einer Temperatur erfordern, bei welcher der andere Katalysator bereits wieder deaktiviert wird. Ferner kann die Aufbringung des einen Katalysators die Eigenschaften des anderen Katalysators beeinflussen, wenn die Aufbringung beispielsweise Imprägnierschritte umfasst und die Imprägnierung zumindest teilweise auch auf dem anderen Katalysator erfolgt, da die Imprägnierlösung durch Kapillarkräfte auch in den Überzug des anderen Katalysators übertritt. Überraschend wurde nun gefunden, dass durch geschickte Herstellung der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe beide Katalysatoren, der Shiftkatalysator, wie auch der

Methanisierungs-Katalysator in optimaler Aktivität erhalten werden können. Dadurch kann an Stelle von zwei kurzen Hohlkörpern ein einzelner langer Hohlkörper verwendet werden. Die Herstellung eines langen Hohlkörpers ist einfacher und damit deutlich kostengünstiger durchzuführen als die Herstellung von zwei kurzen Hohlkörpern, die anschließend noch verbunden werden müssen.

Als Shiftkatalysatoren können beispielsweise Pt auf  $\text{TiO}_2$  und/oder  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{CeO}_2$  (allgemein vierwertige Metalle) und/oder  $\text{CuO/ZnO}$  verwendet werden.

Bevorzugt ist in der Shiftstufe zumindest ein Shiftkatalysator vorgesehen, welcher zumindest ein Übergangsmetall auf einem ein Metalloxid enthaltenden ersten Träger umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus den Metallen der Gruppen IB und VIIIB des periodischen Systems der Elemente, sowie Rhenium und Cadmium. Diese Shiftkatalysatoren weisen eine ausreichend hohe thermische Stabilität auf, dass sie auch nach einer ggf. für die Fixierung und Aktivierung des Methanisierungskatalysators erforderlichen Calcinierung ihre ursprüngliche Aktivität behalten.

Das Übergangsmetall kann bevorzugt aus Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Osmium, Iridium, Platin, Gold, Rhenium, Cadmium oder einer Kombination dieser Metalle ausgewählt sein und in Konzentrationen von bis zu etwa 20 Gew.-% vorliegen, bezogen auf das Gewicht des Shiftkatalysators.

Bevorzugt ist das im ersten Träger enthaltene Metalloxid ausgewählt aus Ceroxid und Zirkonoxid, wobei die Metalloxide einzeln oder im Gemisch im Träger enthalten sein können.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Shiftkatalysator zumindest einen Übergangsmetall-Promotor enthalten.

Der Promotor kann aus Lithium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Titan, Vanadium, Niob, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber, Osmium, Iridium, Platin, Gold oder einer Kombination dieser Metalle ausgewählt sein und in Konzentrationen bis zu etwa 20 Gew.-% vorliegen, bezogen auf das Gewicht des Shiftkatalysators.

Das Übergangsmetall kann auf dem ersten Träger aufgebracht werden, indem der Träger mit einer Lösung des Übergangsmetalls imprägniert wird, um einen mit dem Übergangsmetall imprägnierten Träger zu bilden. Dieser imprägnierte Träger kann anschließend oder gleichzeitig mit dem Promotor imprägniert werden, um den Katalysator zu bilden.

Der Shiftkatalysator kann ferner Zusätze aus der Gruppe Gadolinium, Samarium, Zirkon, Lithium, Cäsium, Lanthan, Mangan, Titan oder Kombinationen dieser Zusätze enthalten, die in Konzentrationen von bis zu etwa 90 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Shiftkatalysators vorliegen können.

Der erste Träger kann neben Ceroxid Zirkonoxid in Mengen bis zu etwa 80 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gewicht des ersten Trägers. Der erste Träger wird dann durch ein Cer-Zirkon-Oxid mit etwa 3 Ceratomen pro Zirkonatom gebildet.

Solche Shiftkatalysatoren sind beispielsweise in der US-Patentanmeldung 10/108 814 beschrieben.

Der erste Träger kann eine Oberfläche von etwa 50 bis 150 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

Der Shiftkatalysator kann beispielsweise hergestellt werden, indem der erste Träger auf dem entsprechenden Teil des Hohlkörpers aufgetragen wird und nach einer ggf. durchgeführten Fixierung mit einer Lösung einer Verbindung des Übergangsmetalls imprägniert wird. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird das imprägnierte Material calciniert.

Als Katalysatoren in der Feinreinigungsstufe können die bekannten Methanisierungskatalysatoren verwendet werden, z.B. Ruthenium auf unterschiedlichen Metalloxid-Trägern (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  und/oder Zeolithe).

Vorzugsweise ist in der Feinreinigungsstufe zumindest ein Methanisierungskatalysator vorgesehen, welcher auf einem zweiten Träger zumindest ein Metall enthält, das in der Lage ist, eine Metallcarbonyl-Spezies auszubilden.

Das Metall ist vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt, die gebildet ist von Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Blei, Zinn, Silber, Iridium, Gold, Kupfer, Mangan, Zink, Zirkon, Molybdän.

Der Träger ist vorzugsweise ausgewählt aus einem kristallinen Aluminosilicat (z.B. einem Molekularsieb,  $\beta$ -Zeolith, Mordenit, Faujasit), Aluminiumoxid, Ceroxid, Titanoxid und Kombinationen hiervon.

Die Methanisierungskatalysatoren können auch inerte Bindemittel, wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und/oder Pseudo-Boehmit, enthalten.

Solche Methanisierungskatalysatoren sind beispielsweise in der US-Patentanmeldung 60/516,230 beschrieben.

Der Hohlkörper weist vorzugsweise einen Mantelraum zur Aufnahme des Shiftkatalysators bzw. des Methanisierungskatalysators auf.

Der Hohlkörper ist vorzugsweise als Hohlzylinder ausgebildet. Der Mantelraum ist dann als entlang dem Umfang umlaufender Ringraum ausgestaltet. Es können aber auch Hohlkörper mit beispielsweise dreieckigen oder rechteckigen Hohlquerschnitten verwendet werden. Dadurch, dass die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe bevorzugt als Hohlzylinder mit einem Mantelraum ausgebildet ist, bildet sich über dem Durchströmungsquerschnitt der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe ein im Wesentlichen isothermes, radiales Temperaturprofil aus, da bei gleicher Strömungsquerschnittsfläche, verglichen mit der eines vollzylindrischen Katalysatorkörpers, der Abstand zwischen den Randbereichen deutlich geringer ausfällt.

Die Temperaturverteilung in der Ausführung der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe als Hohlzylinder ist in radialer Richtung günstiger, d.h. der Temperaturgradient ist wesentlich kleiner als bei herkömmlichen Vollzylindern. Für den Betrieb einer Brennstoffzelle darf die Kohlenmonoxidkonzentration im Brenngas nur sehr gering sein. In der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe können daher nur geringe Temperaturfenster zugelassen werden, da anderenfalls der Kohlenmonoxidanteil zu stark ansteigen würde. Die Konfiguration als Hohlzylinder ist daher für die erfindungsgemäße gemeinsame exotherme Katalysatorstufe besonders gut geeignet.

Der Mantelraum weist vorzugsweise eine Querschnittsdicke auf, die etwa 2 bis 20% des Außendurchmessers des Hohlkörpers beträgt.

In einer bevorzugten Ausführungsform des gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe sind im Mantelraum Strömungskanäle vorgesehen.

Die Strömungskanäle sind vorzugsweise in einer Wabenstruktur angeordnet. Hierbei können z.B. keramische Waben verwendet wer-

den. Vorzugsweise sind die Katalysatoren auf einer die Strömungskanäle begrenzenden (korrugierten) Metallfolie angeordnet.

Zur weiteren Vergleichmäßigung des radialen Temperaturprofils der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe und zur Verbesserung des Stoffaustausches innerhalb des Hohlzylinders sind vorzugsweise zwischen den einzelnen Strömungskanälen Perforationen vorgesehen. Dies bewirkt, dass die Gasgemische in der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe nicht nur axial, sondern zum Temperatúrausgleich auch in gewissen Grenzen quer durch die Katalysatorstufen strömen können. Die Perforationen bewirken eine Erhöhung der Turbulenz, so dass die Gasgemische im Innenbereich des Mantelraums, also dem Abschnitt des Mantelraums, welcher näher zur Längsachse der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe angeordnet ist, mit den Gasgemischen im Außenbereich des Mantelraumes, die eine etwas andere Zusammensetzung haben, gut durchgemischt werden.

Die Hauptströmungsrichtung des Wasserstoffs und der Reformprodukte innerhalb des Hohlkörpers bzw. Mantelraums ist vorzugsweise im Wesentlichen parallel zur Längsachse der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe orientiert. Vorzugsweise sind daher die Strömungskanäle im Wesentlichen parallel zur Längsachse der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe bzw. des Hohlkörpers angeordnet.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe zeichnet sich dadurch aus, dass der Hohlkörper zumindest einen zentralen Strömungskanal aufweist. Der zentrale Strömungskanal ist vorzugsweise innerhalb des Mantelraumes ausgebildet, sodass ein Wärmeaustausch zwischen zentralem Strömungskanal und Mantelraum möglich ist. Durch den zentralen Strömungskanal können beispielsweise die Kohlenwasserstoff-



fe zur Dampfreformierstufe geleitet werden, während im Mantelraum die aus der Dampfreformierstufe austretenden gasförmigen Produkte strömen, wobei durch die Shiftstufe und die Feinreinigungsstufe eine Entfernung des Kohlenmonoxids erfolgt. Hierbei findet ein Wärmeaustausch mit dem in die Dampfreformierstufe strömenden Kohlenwasserstoff statt, wodurch die in der Shiftstufe und der Feinreinigungsstufe entstehende Wärme gleichmäßig abgeführt wird, so dass im Mantelraum das Temperaturgefälle auch in der axialen Richtung geringer wird.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, dass die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe ein sie von außen umschließendes Strömungszuführungsgehäuse für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe umfasst. Als Kühlmedium kann beispielsweise Wasser verwendet werden, das auf diese Weise vorgewärmt wird, um anschließend, ggf. nach weiterem Erhitzen, in Dampfform der Dampfreformierstufe zugeführt zu werden. Es ist aber auch möglich, als Kühlmedium beispielsweise Kohlenwasserstoffe zu verwenden, die nach dem Durchlauf durch das Strömungszuführungsgehäuse der Dampfreformierstufe zugeführt werden.

Durch das Kühlmedium wird die auf der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe entstehende Wärme abgeführt, was den zusätzlichen Vorteil mit sich bringt, dass die in der Katalysatorstufe anfallende Wärme gezielt abgeführt werden kann und nicht nutzlos an die Umgebung abgegeben wird. Aufgrund der Außenmantelkühlung ergibt sich als weiterer Vorteil eine erhebliche Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils.

Vorzugsweise weist das Strömungszuführungsgehäuse Zu- und Abfuhranschlüsse für das Kühlmedium auf, mit welchen das Kühlmedium beispielsweise der Dampfreformierstufe zugeleitet werden kann. Das Strömungszuführungsgehäuse ist wahlweise im Gleich-

oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung der Reformierprodukte innerhalb der Katalysatorstufe ausgebildet.

Ferner können an den Zu- und/oder Abführanschlüssen des Strömungszuführungsgehäuses Regeleinrichtungen zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe wie sie oben beschrieben wurde. Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Schritte:

- (a) Bereitstellen eines Hohlkörpers;
- (b) Eintauchen des Hohlkörpers in eine Suspension eines ein Metalloxid enthaltenden ersten Trägers über einen ersten Teil der Länge des Hohlkörpers;
- (c) Fixieren des ersten Trägers auf dem ersten Teil der Länge des Hohlkörpers, sodass ein erster Überzug erhalten wird;
- (d) Aufbringen eines Metalls auf den ersten Überzug, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus den Metallen der Gruppen IB und VIIIB des periodischen Systems der Elemente, Rhenium und Cadmium;
- (e) Aufbringen eines zweiten Trägers, welcher zumindest ein Metall enthält, das in der Lage ist, eine Metallcarbonyl-Spezies auszubilden, auf zumindest einem Teil der Länge des Hohlkörpers die nicht mit dem ersten Überzug bedeckt ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird, wie oben bereits in Zusammenhang mit der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe beschrieben, vorzugsweise ein rohrförmiger Hohlkörper verwendet, der in seinem Inneren einen entlang der Längsachse verlaufenden zentralen Strömungskanal aufweist. Der zentrale Strömungskanal ist von einem Mantelraum umgeben, der von Strömungskanälen durchzogen ist, die im Wesentlichen parallel zur Längsachse des Hohlkörpers verlaufen. Der Hohlkörper besteht vorzugsweise aus einem geeigneten Metall, ist also als Metallwabe ausgeführt.

Die Aufbringung der Katalysatorkomponenten der Shiftstufe und der Feinreinigungsstufe auf den Hohlkörper bzw. auf die Wände der im Mantelraum verlaufenden Strömungskanäle erfolgt im Allgemeinen wie folgt:

Zunächst wird der Hohlkörper von seinem einen Ende her in eine Suspension eines ein Metalloxid enthaltenden ersten Trägers über einen ersten Teil seiner Länge eingetaucht. Die Länge, über den der Hohlkörper in die Suspension des ersten Trägers eingetaucht wird, hängt von der Aktivität des Katalysators und den Reaktionsbedingungen der Shiftreaktion ab und kann vom Fachmann auf der Grundlage der entsprechenden Daten abgeschätzt werden.

Nachdem der Hohlkörper aus der Suspension herausgenommen wurde, kann überschüssige Suspension des ersten Trägers entfernt werden, indem diese beispielsweise herausgeblasen wird. Dabei wird darauf geachtet, dass keine Suspension in den Teil des Hohlkörpers übertritt, der noch unbedeckt ist und in welchem in einem späteren Arbeitsschritt der andere Katalysator aufgebracht werden soll.

Die erste Suspension kann dann ggf. getrocknet werden, um den ersten Träger auf der Oberfläche des Hohlkörpers bzw. der Strömungskanäle zu fixieren. Soll eine größere Menge des ersten

Trägers aufgebracht werden, kann der Tauchvorgang entsprechend oft wiederholt werden.

Um den ersten Träger auf den Wänden des Hohlkörpers, insbesondere der Strömungskanäle zu fixieren wird bevorzugt eine Calciniierung durchgeführt. Die Calciniertemperatur richtet sich nach dem verwendeten Trägermaterial. Die Calciniertemperatur wird beispielsweise im Bereich von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 700 °C, insbesondere bevorzugt 500 bis 600 °C gewählt.

Auf diese Weise wird ein erster Überzug erhalten, der den Hohlkörper über eine erste Länge bedeckt. Auf den ersten Überzug wird nun ein katalytisch aktives Metall aufgebracht, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus den Metallen der Gruppen IB und VIIIB des periodischen Systems der Elemente, sowie Rhenium und Cadmium. Dazu wird eine Lösung eines geeigneten Metallsalzes hergestellt, beispielsweise eine wässrige Lösung des entsprechenden Nitrats, und der erste Überzug mit der Lösung imprägniert. Anschließend wird das Lösungsmittel verdampft. Zur Fixierung der Metalle kann anschließend ggf. calciniert werden, um die Metallsalze in die Form ihrer Oxide bzw. bereits in das Metall zu überführen. Ggf. kann die Imprägnierung mit dem Metallsalz und dessen Fixierung wiederholt werden, um eine größere Menge des Metallsalzes aufzubringen. Auf dem ersten Teil des Hohlkörpers ist nun beispielsweise der Shiftkatalysator aufgebracht und fixiert worden.

Der Hohlkörper wird nun umgedreht und in eine Suspension eines zweiten Trägers getaucht, welcher zumindest ein Metall enthält, das in der Lage ist, eine Metallcarbonyl-Spezies auszubilden. Der Hohlkörper wird dabei soweit in die Suspension des zweiten Trägers eingetaucht, dass ein zweiter Überzug auf zumindest

einem Teil der Länge des Hohlkörpers aufgebracht wird, die nicht mit dem ersten Überzug bedeckt ist.

Das Lösungsmittel, beispielsweise Wasser, wird anschließend verdampft, um den aus dem zweiten Träger erhaltenen zweiten Überzug auf dem Hohlkörper zu fixieren. Bevorzugt wird für die Fixierung und Aktivierung erneut eine Calcinierung durchgeführt. Die Calcinierung wird bevorzugt bei einer Temperatur durchgeführt, bei welcher der andere Katalysator, beispielsweise der Shiftkatalysator, nicht deaktiviert wird. Geeignete Temperaturen können beispielsweise im Bereich von 200 bis 800 °C, vorzugsweise 400 bis 700 °C, insbesondere bevorzugt 400 bis 550 °C gewählt werden. Im Allgemeinen wird die Calciniertemperatur für die Calcinierung des zweiten Überzugs niedriger gewählt als die Calciniertemperatur für den ersten Überzug.

Der zweite Überzug kann in der Weise hergestellt werden, dass zunächst der zweite Träger auf den Hohlkörper aufgebracht und, ggf. durch einen Calcinierschritt, fixiert wird. In einem weiteren Schritt kann dann das Metall durch einen Imprägnierschritt aufgebracht werden. Bevorzugt wird jedoch in der Weise vorgegangen, dass zunächst das Metall bzw. eine geeignete Vorstufe, wie beispielsweise ein Nitratsalz oder das Metalloxid, auf den zweiten Träger aufgebracht und auf diesem, beispielsweise durch einen Calcinierschritt, fixiert wird. Der zweite Träger wird anschließend dann auf dem Hohlkörper aufgebracht und ggf. durch eine Calcinierung fixiert. Auf diese Weise wird vermieden, dass die Imprägnierlösung durch Kapillarkräfte in den ersten Überzug gesogen wird und dort den (Shift-)Katalysator deaktiviert.

Im Einzelnen wird so vorgegangen, dass der Hohlkörper mit der unbedeckten Seite in die Suspension des zweiten Trägers eingetaucht wird und nach dem Herausnehmen überschüssige Suspension

von der Seite des ersten Überzuges her ausgeblasen wird, sodass der erste Überzug nicht mit der zweiten Suspension verunreinigt bzw. verdeckt wird. Nach dem Trocknen wird dann eine abschließende Calcinierung durchgeführt.

Die erfindungsgemäße gemeinsame exotherme Katalysatorstufe eignet sich in Kombination mit einer Dampfreformierstufe sehr gut für die Erzeugung eines Brenngases für die Verwendung in einer Brennstoffzelle. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, umfassend:

- (a) eine beheizte Dampfreformierstufe mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformierprodukte;
- (b) mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Stufe zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf (Shiftstufe); und
- (c) eine der mindestens einen Shiftstufe nachgeschaltete Feinreinigungsstufe, zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung,

wobei die Shiftstufe und die Feinreinigungsstufe als gemeinsame exotherme Katalysatorstufe ausgebildet ist, wie sie weiter oben beschrieben wurde.

Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe wird als ein einziger Hohlkörper, vorzugsweise als Ringwabe ausgeführt, vorzugsweise mit einem von außen umschließenden Strömungszuführungsgehäuse

für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufen. Weiterhin kann eine Innenkühlung verwendet werden.

In der Dampfreformierstufe wird zunächst aus einem Kohlenwasserstoff und Wasserdampf ein Gemisch aus Wasserstoffgas und Kohlenmonoxid erzeugt. Diese Reaktion verläuft endotherm.

Vorzugsweise ist daher die beheizte Dampfreformierstufe als Hohlkörper ausgebildet und umfasst einen Brenner, welcher zentral im Hohlzylinder der Dampfreformierstufe angeordnet ist.

Von der Dampfreformierstufe tritt das Gas in die Shiftstufe über. Die Shiftstufe kann in eine Hochtemperatur-Shiftstufe (Temperaturbereich 230 bis 300°C) und in eine getrennte Tieftemperatur-Shift-Stufe (180 bis 220°C) unterteilt werden. Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe kann in diesem Fall aus der Tieftemperatur-Shift-Stufe und der Feinreinigungsstufe aufgebaut sein. In diesem Fall kann zwischen der Hochtemperatur-Shiftstufe und der Niedertemperatur-Shiftstufe ein Wärmetauscher vorgesehen sein, in welchem die aus der Hochtemperatur-Shiftstufe kommenden Reaktionsprodukte auf eine geeignete Temperatur abgekühlt werden, ehe sie in die Niedertemperatur-Shiftstufe eintreten.

Bevorzugt wird jedoch nur eine einzige Shiftstufe verwendet, die vorzugsweise im Bereich von 190 bis 300°C gefahren wird. Der CO-Gehalt nach der Shiftstufe beträgt etwa 0,4 bis 1,0 Vol.-%.

Vorzugsweise ist zwischen der exothermen Katalysatorstufe und der Dampfreformierstufe ein indirekter Wärmeaustauscher vorgesehen, durch den das für die Dampfreformierung erforderliche Wasser im Gegenstrom zu dem aus der exothermen Katalysatorstufe kommenden gasförmigen Produkte geführt wird.

Nach der Shiftstufe tritt das Gas in die Feinreinigungsstufe über, in welcher die Kohlenmonoxid-Konzentration auf unter 100

ppm reduziert wird. Die Temperatur in der Feinreinigungsstufe (c) beträgt etwa 200 bis 250°C. Das bei der selektiven Methanisierung gebildete Methan stört beim Einsatz in einer Brennstoffzelle nicht. Der CH<sub>4</sub>-Gehalt beträgt einschließlich des in der Reformierstufe nicht umgesetzten Methans etwa 1 bis 4 Vol.-%.

Die Erfindung wird im Weiteren anhand eines Beispiels und unter Bezugnahme auf die beigelegten Figuren näher erläutert. Gleiche Gegenstände sind dabei mit gleichen Bezugszeichen versehen.

Dabei zeigt:

- Fig. 1: einen Längsschnitt durch eine Vorrichtung, wie sie in der WO 03/080505 beschrieben ist;
- Fig. 2: einen Längsschnitt durch eine Vorrichtung, die eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe umfasst; und
- Fig. 3: einen Querschnitt durch die in Fig. 2 dargestellte gemeinsame exotherme Katalysatorstufe.

In Fig. 1 ist in Form eines Längsschnitts schematisch eine Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff dargestellt, wie sie beispielsweise in der WO 03/080505 beschrieben ist. In der Dampfreformierstufe 1 werden gasförmige bzw. verdampfbare Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan, mit Wasserdampf zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weiteren Reformierprodukten umgesetzt. Die Dampfreformierstufe 1 ist in Form eines Hohlzylinders ausgebildet, in dessen Zentrum ein Brenner 4 angeordnet ist. Zur chemischen Aufbereitung, d.h. zur Verminderung des Kohlenmonoxidgehalts der Reformierprodukte, sind der Dampfreformierstufe 1 drei Katalysatorstufen nachgeschaltet, wobei die Katalysatorstufe 2a eine Hochtemperatur-Shiftstufe (HTS-Stufe), die Stufe 2b eine Tieftemperatur-Shiftstufe (LTS-Stufe) und die Stufe 3 eine Gasreinigungsstufe (Methanisierungsstufe) darstellt. Im Hohlraum



der hohlzylindrischen Katalysatorstufen 2a, 2b, 3 ist ein Strömungskanal 5 vorgesehen, durch welchen die gasförmigen bzw. verdampfbaren Kohlenwasserstoffe in Pfeilrichtung zur Vorwärmung entgegen der Strömungsrichtung der Reformierprodukte geführt werden. Die an den Katalysatorstufen 2a, 2b und 3 bei der exothermen Reaktion anfallende Wärme wird direkt dazu verwendet, um die Edukte für die Dampfreformierung zu erwärmen. Der Strömungskanal 5 kann auch als Ringkanal ausgestaltet werden, um die durchgeleiteten Kohlenwasserstoffe gleichmäßiger zu erwärmen.

Zur Trennung des hohlzylindrischen Reformerraums der Dampfreformierstufe 1 vom Strömungskanal 5 ist eine Trennwand 7 vorgesehen, d.h. das Kohlenwasserstoffgas tritt über den schematisch dargestellten Anschluss 8 in die Dampfreformierstufe 1 ein.

Um das für die Reformierreaktion benötigte Wasser vorzuheizen, sind zwischen den Stufen 2a und 2b und am Ende der Stufe 3 Wärmetauscher 6 (beispielsweise Wendelrohrwärmetauscher) vorgesehen, die vom Prozesswasser durchströmt werden und die thermisch mit dem Strömungskanal 5 in Verbindung stehen. Ein weiterer Wärmetauscher kann zwischen den Stufen 2b und 3 vorgesehen sein.

Die Niedertemperatur-Shiftstufe 2b und die Feinreinigungsstufe 3 sind jeweils als getrennte Einheiten hergestellt worden und sind nachträglich mittels einer Schweißnaht 9 zu einer gemeinsamen zylinderförmigen exothermen Katalysatorstufe vereinigt worden. Es müssen dazu zwei kürzere zylinderförmige Hohlkörper hergestellt werden, die in ihrer Länge der LTS-Stufe 2b bzw. der Feinreinigungsstufe 3 entsprechen. Die Hohlkörper werden dann zunächst jeweils mit einem Katalysator für die Niedertemperatur-Shiftreaktion bzw. mit einem Methanisierungskatalysator beschichtet. Die beiden fertiggestellten Hohlkörper werden dann in

einem weiteren Arbeitsschritt durch Verschweißen miteinander verbunden.

In Figur 2 ist eine erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt, die eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe (2, 3) mit einem einheitlichen Hohlkörper umfasst.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung umfasst eine Dampfreformierstufe 1. Diese ist wie bei der in Fig. 1 dargestellten Vorrichtung als zylinderförmiger Hohlkörper ausgestaltet, in dessen Zentrum ein Brenner 4 angeordnet ist, um die für die endotherme Dampfreformierung erforderliche Energie bereitzustellen. Im Mantelraum der Dampfreformierungsstufe 1 ist ein geeigneter Reformierkatalysator angeordnet, über den die Edukte der Reaktion, Wasserdampf sowie Kohlenwasserstoffe, geleitet werden.

Zur chemischen Aufbereitung, d.h. zur Verminderung des Kohlenmonoxidgehalts der Reformierprodukte, ist der Dampfreformierstufe 1 eine gemeinsame exotherme Katalysatorstufe nachgeschaltet, wobei der Abschnitt 2 eine Shiftstufe und der Abschnitt 3 eine Gasreinigungsstufe durch selektive Methanisierung bildet.

Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe 2, 3 weist einen entlang ihres Umfangs angeordneten Mantelraum auf, der von Strömungskanälen (nicht dargestellt) durchzogen ist. Die Strömungskanäle sind durch Perforationen (nicht dargestellt) verbunden, sodass ein Gasaustausch zwischen den einzelnen Strömungskanälen stattfinden kann. Die Reformierprodukte aus der Dampfreformierungsstufe 1 treten in den Mantelraum der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe (2,3) ein und durchlaufen diese, wobei das Kohlenmonoxid in der Shiftstufe 2 in Kohlendioxid und in der Feinreinigungsstufe 3 in Methan umgewandelt wird. Das aus der Feinreinigungsstufe austretende Gas weist einen restlichen Koh-

lenmonoxidgehalt von < 100 ppm sowie einen Methangehalt von etwa 1 bis 4 Vol.-% auf.

Im Zentrum der hohlzylinderförmigen gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe 2, 3 ist ein Strömungskanal 5 vorgesehen. Durch den Strömungskanal 5 werden die gasförmigen bzw. verdampfbaren Kohlenwasserstoffe in Pfeilrichtung zur Vorwärmung entgegen der Strömungsrichtung der im äußeren Mantelraum fließenden Reformprodukte geführt, d.h. die an der gemeinsamen Katalysatorstufe 2, 3 bei den exothermen Reaktionen anfallende Wärme wird direkt dazu verwendet, um die Reformprodukte zu erwärmen. Der Strömungskanal 5 kann auch als Ringkanal ausgebildet sein (nicht dargestellt).

Zur Trennung des hohlzylindrischen Reformerraums der Dampfreformierstufe 1 vom Strömungskanal 5 ist eine Trennwand 7 vorgesehen, d.h. das im zentralen Strömungskanal 5 geführte Kohlenwasserstoffgas tritt über den schematisch dargestellten Anschluss 8 in die Dampfreformierstufe 1 ein.

Um schließlich auch das für die Reformierreaktion erforderliche Wasser vorzuheizen, können zwischen der Dampfreformierstufe 1 und der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe 2, 3 (nicht dargestellt), sowie am Anschluss an die Feinreinigungsstufe 3 Wärmetauscher 6 (beispielsweise Wendelrohrwärmetauscher) vorgesehen sein, die vom Prozesswasser durchströmt werden und die thermisch mit dem Strömungskanal 5 in Verbindung stehen. Ist zwischen der Dampfreformierstufe 1 und der Shiftstufe 2 ein Wärmetauscher (nicht dargestellt) vorgesehen, können die aus der Dampfreformierstufe 1 austretenden Reformergase auf eine für die Shiftreaktion geeignete Temperatur abgekühlt werden.

Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe 2, 3 wird außen von einem Strömungszuführungsgehäuse 10 für ein Kühlmedium zur Küh-

lung der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe umschlossen. Als Kühlmedium kann beispielsweise Wasser oder ein Kohlenwasserstoff durch das Strömungszuführungsgehäuse 10 geleitet werden.

Durch das Kühlmedium wird die auf der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe (2,3) entstehende Wärme abgeführt, was den zusätzlichen Vorteil mit sich bringt, dass die in der Katalysatorstufe anfallende Wärme gezielt abgeführt werden kann und nicht nutzlos an die Umgebung abgegeben wird. Aufgrund der Außenmantelkühlung ergibt sich eine erhebliche Vergleichmäßigung des axialen Temperaturprofils.

Das Kühlmedium wird über Zu- und Abfuhranschlüsse (nicht dargestellt) dem Strömungszuführungsgehäuse 10 für das Kühlmedium zugeführt. Das Kühlmedium kann im Strömungszuführungsgehäuse 10 wahlweise im Gleich- oder Gegenstrom zur Durchströmungsrichtung im Mantelraum der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe geführt werden. Wird als Kühlmedium Wasser oder ein Kohlenwasserstoff verwendet, kann dieses dann der Dampfreformierungsstufe 1 zugeführt werden.

An den Zu- und/oder Abfuhranschlüssen des Strömungszuführungsgehäuses 10 sind Regeleinrichtungen (nicht dargestellt) zur Massenstromeinstellung des Kühlmediums vorgesehen.

Die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe 2, 3 umfasst erfindungsgemäß einen einheitlichen Hohlkörper. Dieser ist als Ringwabe ausgebildet, die beim in Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeispiel aus Metall besteht. Die Ringwabe ist von ihren beiden Enden bis zur Mitte hin mit Suspensionen von zwei verschiedenen Katalysatoren (wash-coat) beschichtet. Der Hohlkörper selbst ist also aus einem einheitlichen Stück aufgebaut und nicht, wie bei der aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtung aus Fig. 1,

aus zwei individuell hergestellten kürzeren Hohlkörpern zusammengefügt.

In Figur 3 ist ein Querschnitt durch die erfindungsgemäße gemeinsame exotherme Katalysatorstufe 2, 3 dargestellt. Im Zentrum des Hohlkörpers verläuft ein Strömungskanal 5, durch welchen, wie oben erläutert, beispielsweise Kohlenwasserstoffe geleitet werden, um für die Dampfreformierung vorgewärmt zu werden. Um den zentralen Strömungskanal 5 ist ein Mantelraum angeordnet, der von (nicht dargestellten) Strömungskanälen durchzogen wird. Im Mantelraum ist entweder der Shiftkatalysator (2) oder der Methanisierungskatalysator (3) der Feinreinigungsstufe angeordnet. Der Mantelraum ist wiederum von einem Strömungszuführungsgehäuse 10 umschlossen, in dem als Kühlmedium beispielsweise Wasser geleitet wird, um für die Dampfreformierung vorgewärmt zu werden. Die im Mantelraum stattfindende Shiftreaktion (Shiftstufe 2) bzw. Methanisierung (Feinreinigungsstufe 3) verläuft jeweils exotherm. Die freiwerdende Energie tritt aus dem Mantelraum zumindest teilweise in den zentralen Strömungskanal 5 sowie das Stromzuführungsgehäuse 10 über, wo sie zum Vorwärmen der Edukte für die Dampfreformierung genutzt werden kann.

Im Weiteren wird näher auf die Herstellung der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe 2, 3 eingegangen.

Bei der Beschichtung der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe, wie sie bei der Vorrichtung in Fig. 2 dargestellt ist, treten nach der üblichen Arbeitsweise gewisse Probleme auf. Der Shiftkatalysator und der Methanisierungskatalysator haben normalerweise verschiedene Betriebs- und Calciniertemperaturen.

Außerdem gibt es zwei Methoden, beschichtete Katalysatoren herzustellen. Die erste Methode beruht darauf, erst den Träger zu beschichten und die aktive Komponente (z.B. Edelmetall) durch

Imprägnieren aufzubringen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass alles Edelmetall auch zugänglich ist. Der Nachteil ist, dass beim Trocknen der Edelmetalllösung nach dem Imprägnieren die aktive Komponente noch wandern kann. Dies bringt insbesondere bei zwei Katalysatoren in einer Wabe besondere Probleme mit sich. Die zweite Methode beruht darauf, zuerst einen fertigen Katalysator einschließlich der aktiven Komponente (z.B. Edelmetall) in Pulverform herzustellen und dann daraus eine Suspension als wash-coat herzustellen und mit dieser den Wabenträger zu beschichten. Hierbei wird aber die Edelmetallkomponente zum Teil durch den Träger verdeckt und steht somit nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung.

Diese Schwierigkeiten werden bei der Herstellung der erfindungsgemäßen gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe auf die folgende Weise umgangen:

Allgemein werden für den ersten Überzug (Shiftstufe) und den zweiten Überzug (Feinreinigung; selektive Methanisierung) solche Katalysatoren und Reaktionsbedingungen gewählt, bei denen die Austrittstemperatur aus der zuerst stattfindenden Shiftreaktion im Wesentlichen der Eingangstemperatur der selektiven Methanisierung entspricht. Für die Methanisierung kommen aufgrund der geforderten hohen Aktivität hauptsächlich Ruthenium-Katalysatoren in Frage. Für diese gilt, dass oberhalb 250°C die Methanisierung von CO<sub>2</sub> zu stark wird, wodurch eine selektive Methanisierung schwierig wird. Der Shiftkatalysator sollte also noch bei 250°C arbeiten, und die höhere Calciniertemperatur des Ruthenium-Katalysators aushalten. Aus der Literatur ist eine Vielzahl von Platin-Katalysatoren für die Shiftreaktion auf verschiedenen Trägern, wie TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> und Mischoxiden bekannt (Appl. Catal. B Environmental, **15**, (1998), 107-114 oder WO 00/66486 oder WO 00/54879 oder EP 1 046 612 A1).

Es wurde gefunden, dass ein Pt/Re-Katalysator auf  $\text{TiO}_2$  oder einem Mischoxid aus  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{CeO}_2$  diese Aktivitätsanforderungen erfüllt (WO 00/54879). Dieser Katalysator ist sehr aktiv bis  $240^\circ\text{C}$  und erreicht CO-Werte unter 0,7%. Außerdem kann dieser Katalysator bei höheren Temperaturen (über  $500^\circ\text{C}$ ) calciniert werden, im Gegensatz zu Cu/Zn-Katalysatoren, die dann einen beträchtlichen Teil ihrer Aktivität verlieren.

Durch eine geeignete Auswahl der Katalysatoren und der Beschichtungsmethode kann also auf einer einzigen Metallwabe eine Shiftstufe und eine selektive Methanisierungsstufe hergestellt werden.

Im Einzelnen wird zunächst eine Suspension des Trägermaterials ( $\text{TiO}_2$  oder Zr/ $\text{CeO}_2$ -Mischoxid) in Wasser hergestellt. Die Metallwabe wird zum Teil in diese Suspension getaucht und danach von dem Ende her ausgeblasen, das nicht eingetaucht war. Dadurch wird erreicht, dass die Beschichtung nur einen Teil der Kanäle bedeckt. Anschließend wird calciniert. Danach wird die Wabe wieder bis zur gleichen Höhe in eine Platin-Rheniumlösung getaucht und die Beschichtung damit imprägniert. Nach dem Trocknen wird erneut calciniert. Die Wabe ist nun bis zu einer bestimmten Höhe mit einem Shiftkatalysator beschichtet. Das Verhältnis der Raumgeschwindigkeiten der beiden katalytischen Stufen bestimmt das Höhenverhältnis beim Eintauchen. Bei gleichen Raumgeschwindigkeiten für die Shiftreaktion und die selektive Methanisierung wird genau bis zur Mitte hin mit dem Shiftkatalysator beschichtet.

Nun wird ein Pulverkatalysator zur selektiven Methanisierung hergestellt. Hierzu eignen sich Ruthenium auf oxidischen Trägern wie  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Zeolithen oder Mischungen aus diesen Oxiden. Beispielsweise kann auf die diesbezügliche Offenbarung der

US-Patentanmeldung 60/516,230 verwiesen werden (vgl. oben). Aus diesem rutheniumhaltigen Oxidpulver wird nun wieder eine wässrige Suspension hergestellt und die Wabe umgedreht in die Suspension eingetaucht, so dass der bisher unbeschichtete Teil der Wabe benetzt wird. Die Wabe wird wieder so ausgeblasen, dass kein Ruthenium-Katalysator in den Teil der Wabe geblasen wird, der bereits mit dem Shiftkatalysator belegt ist. Dann wird die Wabe von der Seite her ausgeblasen, die bereits mit Shiftkatalysator belegt ist. Anschließend wird calciniert.

Auf diese Weise erhält man eine Metallwabe, die beide exothermen Reaktionsstufen zur Reinigung von Wasserstoff auf weniger als 100 ppm CO enthält. Der Kostenvorteil ist offensichtlich; es muss für zwei katalytische Stufen nur eine Metallwabe hergestellt werden.

Das nachstehende Beispiel erläutert die Herstellung der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe.

#### Beispiel

Die einheitliche exotherme Katalysatorstufe, die aus einer Shiftstufe und einer Stufe der selektiven Methanisierung besteht, wird als Ringwabe ausgeführt. Die Metallwabe, die eine Länge von etwa 180 mm, einen Außendurchmesser von etwa 180 mm und einen Innendurchmesser von etwa 135 mm hat, wird zur Herstellung der einheitlichen exothermen Katalysatorstufe verwendet. Die Wabe wird zur Hälfte in die Suspension aus einem Mischoxid aus  $\text{CeO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  (Gewichtsverhältnis 75/25) mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-%, die zuvor in einer Perlenmühle gemahlen worden war, eingetaucht. Die überschüssige Suspension wird durch Ausblasen der Wabe von dem nicht eingetauchten Ende her entfernt. Dadurch wird erreicht, dass die Beschichtung nur die Hälfte der Wabenkanäle bedeckt. Anschließend wird getrocknet



und bei 550°C calciniert. Der Vorgang wird wiederholt, bis eine Beschichtungsmenge von 200 g pro Liter Wabenvolumen erreicht ist. Dann wird eine Lösung aus Platintetramminhydroxid und Ammoniumpererrhenat hergestellt, die 8 Gew.-% Platin enthält und ein Pt/Re-Molverhältnis von 3 hat. Danach wird die Wabe wieder bis zur gleichen Höhe in die Platin-Rheniumlösung getaucht und die Beschichtung damit imprägniert. Nach dem Trocknen wird erneut bei 550°C calciniert. Die Wabe ist nun bis zur Mitte hin mit einem Shiftkatalysator beschichtet.

Anschließend wird ein Pulverkatalysator zur selektiven Methanisierung hergestellt. Hierzu wird eine Suspension aus Ammoniummordenit-20 in einer Lösung von Rutheniumnitrosylnitrat hergestellt. Die Rutheniumkonzentration in der Suspension wird so berechnet, dass 2 Gew.-% Ruthenium auf das Trockengewicht des Ammoniummordenits-20 entfallen. Diese Suspension wird getrocknet und anschließend bei 475°C calciniert. Aus diesem rutheniumhaltigen Oxidpulver wird nun wieder eine wässrige Suspension hergestellt und diese in einer Perlenmühle gemahlen. Dann wird die Wabe umgedreht in die Suspension eingetaucht, so dass die bisher unbeschichtete Hälfte benetzt wird. Es wird wieder so ausgeblasen, dass kein Ruthenium-Katalysator in den Teil der Wabe geblasen wird, der bereits mit Shiftkatalysator belegt ist. Darum wird von der Seite her ausgeblasen, die mit dem Shiftkatalysator belegt ist. Dann wird bei 475°C calciniert.

Auf diese Weise erhält man eine Metallwabe, die die beiden exothermen Reaktionsstufen zur Reinigung von Wasserstoff auf unter 100 ppm CO enthält.

Die so erhaltene Ringwabe kann mit einem Außen- oder Innenmantel versehen werden, wobei in dem Zwischenraum zwischen dem Außen- bzw. Innenmantel und der Ringwabe ein Kühlmedium geführt wird.

Patentansprüche

1. Gemeinsame exotherme Katalysatorstufe (2, 3) mit mindestens einer Shiftstufe (2) zur katalytischen Konvertierung eines Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf und einer der Shiftstufe (2) nachgeschalteten Feinreinigungsstufe (3) zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehaltes von in der Shiftstufe erzeugten Konvertierungsprodukten durch selektive Methanisierung, dadurch gekennzeichnet, dass die Shiftstufe (2) und die Feinreinigungsstufe als einheitlicher Hohlkörper ausgebildet ist.
2. Exotherme Katalysatorstufe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in der Shiftstufe (2) zumindest ein Shiftkatalysator vorgesehen ist, welcher zumindest ein Metall auf einem ein Metalloxid enthaltenden ersten Träger umfasst, das ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus den Metallen der Gruppen IB und VIIIB des periodischen Systems der Elemente, Rhenium und Cadmium.
3. Exotherme Katalysatorstufe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxid Ceroxid und/oder Zirkonoxid ist.
4. Exotherme Katalysatorstufe nach Anspruch 2 oder 3, wobei der Shiftkatalysator zumindest einen Übergangsmetall-Promotor enthält.
5. Exotherme Katalysatorstufe nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass in der Feinreinigungsstufe zumindest ein Methanisierungs-Katalysator vorgesehen ist, welcher auf einem zweiten Träger zumindest ein

Metall enthält, das in der Lage ist, eine Metallcarbonyl-Spezies auszubilden.

6. Exotherme Katalysatorstufe nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, dass das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist von Ruthenium, Rhodium, Platin, Palladium, Rhenium, Nickel, Eisen, Kobalt, Blei, Zinn, Silber, Iridium, Gold, Kupfer, Mangan, Zink, Zirkon, Molybdän.
7. Exotherme Katalysatorstufe nach Anspruch 5 oder 6 dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Träger ausgewählt ist aus einem kristallinen Aluminosilicat, Aluminiumoxid, Ceroxid, Titanoxid und Kombinationen hiervon.
8. Exotherme Katalysatorstufe nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper einen Mantelraum zur Aufnahme des Shiftkatalysators und des Methanisierungskatalysator aufweist.
9. Exotherme Katalysatorstufe nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Mantelraum eine Querschnittsdicke aufweist, die etwa 2 bis 20% des Außendurchmessers des Hohlkörpers beträgt.
10. Exotherme Katalysatorstufe nach einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Mantelraum Strömungskanäle vorgesehen sind.
11. Exotherme Katalysatorstufe nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Strömungskanälen Perforationen vorgesehen sind.
12. Exotherme Katalysatorstufe nach einem der Ansprüche 10 oder 11 dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungskanäle im We-

sentlichen parallel zur Längsachse des Hohlkörpers angeordnet sind.

13. Exotherme Katalysatorvorstufe nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper zumindest einen zentralen Stömungskanal (5) aufweist.
14. Exotherme Katalysatorstufe nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass die gemeinsame exotherme Katalysatorstufe (2, 3) ein sie von außen umschließendes Strömungszuführungsgehäuse (10) für ein Kühlmedium zur Kühlung der Katalysatorstufe umfasst.
15. Verfahren zur Herstellung einer gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe nach einem der Ansprüche 1 bis 14, gekennzeichnet durch die Schritte:
  - (a) Bereitstellen eines Hohlkörpers;
  - (b) Eintauchen des Hohlkörpers in eine Suspension eines ein Metalloxid enthaltenden ersten Trägers über einen ersten Teil der Länge des Hohlkörpers;
  - (c) Fixieren des ersten Trägers auf dem ersten Teil der Länge des Hohlkörpers, sodass ein erster Überzug erhalten wird;
  - (d) Aufbringen eines Metalls auf den ersten Überzug, wobei das Metall ausgewählt ist aus der Gruppe, die gebildet ist aus den Metallen der Gruppen IB und VIIIB des periodischen Systems der Elemente, Rhenium und Cadmium;
  - (e) Aufbringen eines zweiten Trägers, welcher zumindest ein Metall enthält, das in der Lage ist, eine Metall-

carbonyl-Spezies auszubilden auf zumindest einem Teil der Länge des Hohlkörpers die nicht mit dem ersten Überzug bedeckt ist.

16. Verfahren nach Anspruch 15 dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufbringen des Metalls auf den ersten Überzug der Überzug calciniert wird.

17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16 dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufbringen des zweiten Trägers eine Calcination durchgeführt wird.

18. Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserstoff, umfassend:

(a) eine beheizte Dampfreformierstufe (1) mit einem Reformierkatalysator zur Umwandlung von gasförmigen oder verdampfbaren Kohlenwasserstoffen und Wasser in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und weitere Reformierprodukte;

(b) mindestens eine der Dampfreformierstufe nachgeschaltete Shiftstufe (2) zur katalytischen Konvertierung des aus der Dampfreformierstufe austretenden Gemisches aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und überschüssigem Wasserdampf; und

(c) eine der mindestens einen Shiftstufe (2) nachgeschaltete Feinreinigungsstufe (3), zur katalytischen Verminderung des Rest-Kohlenmonoxidgehalts der Konvertierungsprodukte durch selektive Methanisierung,

dadurch gekennzeichnet, dass die Shiftstufe (2) und die Feinreinigungsstufe (3) als gemeinsame exotherme Katalysatorstufe (2, 3) nach einem der Ansprüche 1 bis 14 ausgebildet ist.

19. Vorrichtung nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, dass die beheizte Dampfreformierstufe (1) als Hohlkörper ausgebildet ist und einen Brenner (4) umfasst, welcher zentral im Hohlzylinder der Reformierstufe angeordnet ist.
20. Vorrichtung nach Anspruch 18 oder 19 dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der gemeinsamen exothermen Katalysatorstufe (2, 3) und der Dampfreformierstufe (1) mindestens ein indirekter Wärmeaustauscher (6) vorgesehen ist, durch den das für die Dampfreformierung erforderliche Wasser im Gegenstrom zu den aus der exothermen Katalysatorstufe (2, 3) kommenden gasförmigen Produkten geführt ist.
21. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 18 bis 20 dadurch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung nur eine einzige Shiftstufe (2) umfasst.

1/2

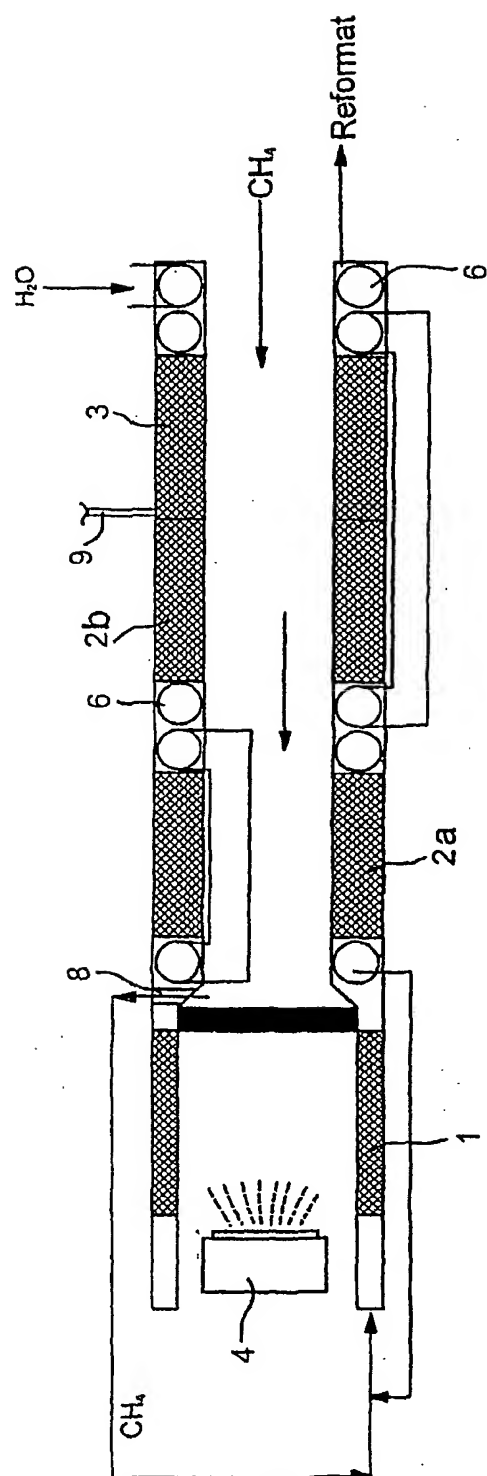


Fig. 1

**2/2**

